

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :

BONNET, Anthony et al.

Serial No. :

Filed : July 16, 2003

For : COMPOSITION COEXTRUDABLE WITH PVDF

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	02.09024	July 17, 2002
France	02.11991	September 27, 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: ATOCM-336

Date: July 16, 2003



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 626610  
FR 0211991

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 3 524 906 A (MILLER CHARLES HARTLEY JR ET AL) 18 août 1970 (1970-08-18) * colonne 3, ligne 25 - ligne 30 *	1	C08L33/12 B32B27/30
A	EP 0 306 385 A (NORSOLOR SA) 8 mars 1989 (1989-03-08) * revendications; exemples 2,3 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08J B32B C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 mai 2003		Schueler, D	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211991 FA 626610

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-05-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3524906	A	18-08-1970	AUCUN		
-----					
EP 0306385	A	08-03-1989	FR	2620127 A1	10-03-1989
			AT	72822 T	15-03-1992
			BR	8804137 A	02-05-1989
			CA	1310152 A1	10-11-1992
			DE	3868567 D1	02-04-1992
			EP	0306385 A1	08-03-1989
			ES	2037858 T3	01-07-1993
			GR	3004221 T3	31-03-1993
			JP	1070549 A	16-03-1989
			JP	2868523 B2	10-03-1999
			KR	9607318 B1	30-05-1996
			US	4868036 A	19-09-1989
-----					



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE <b>17 JUL 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0209024</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>17 JUL. 2002</b> PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Mr Henry NEEL - Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1871 HN/EVE			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date / /
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>17 JUIL 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0209024</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		AM 1871 HN/EVE	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		NEEL	
Prénom		Henry	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.65	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.87	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		henry-andre.neel@atofina.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> ) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Henry NEEL		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  L. MARIELLO	

COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF

[Domaine de l'invention]

5

Le PVDF (polyfluorure de vinylidène) en raison de sa très bonne résistance aux intempéries, au rayonnement et aux produits chimiques est utilisé pour protéger des objets ou des matériaux. De plus il est apprécié pour son aspect brillant et sa résistance aux graffitis. On est donc amené à revêtir  
10 toutes sortes de substrats avec un film de PVDF. Cependant le PVDF adhère très mal sur la plupart des substrats, il est donc nécessaire de disposer une composition adhésive entre le PVDF et le substrat. La présente invention concerne cette composition.

Avantageusement cette composition est coextrudée avec le PVDF pour  
15 former un film bicouche puis ce film est ensuite fixé sur le substrat par exemple par pressage à chaud. On peut aussi disposer le film bicouche dans un moule, la couche de PVDF étant disposée contre la paroi du moule, puis injecter le substrat à l'état fondu dans le moule. On peut aussi, selon la nature du substrat, coextruder le PVDF, la composition adhésive et le substrat pour  
20 obtenir directement le substrat revêtu de PVDF et la composition adhésive étant entre le PVDF et le substrat.

[L'art antérieur et le problème technique]

25 Le brevet **GB 1578517** décrit de l'ABS revêtu par un film de PVDF, une couche de polyuréthane peut être disposée entre le PVDF et l'ABS.

Le brevet **US 4226904** décrit du PMMA recouvert par un film de PVDF. Pour améliorer l'adhésion on dépose sur le film de PVDF une solution de PMMA dans le diméthylformamide et après évaporation du solvant on presse le  
30 film de PVDF sur le PMMA.

Le brevet **US 4415519** décrit un substrat en ABS ou en PVC recouvert par un film de PVDF, un adhésif est disposé entre le PVDF et le substrat. Cet adhésif peut être soit du PMMA soit un mélange en poids de 40% de PMMA,

30% de PVDF et 30% d'ABS soit encore un mélange en poids de 30% de PMMA, de 40% d'un dérivé polyacrylique et de 30% d'ABS.

Le brevet **US 4364886** décrit un substrat en ABS ou en polyester insaturé recouvert par un film de PVDF, un adhésif est disposé entre le PVDF  
5 et le substrat. Cet adhésif est un mélange en poids de 30% de PMMA, de 40% d'un élastomère acrylique et de 30% d'ABS.

Le brevet **US 5242976** décrit une composition coextrudable avec le PVDF pour le faire adhérer sur des substrats. La composition est un mélange en poids de 27 à 50% de PMMA, de 17,5 à 36,5% de PVDF et de 25 à 47,45%  
10 d'un élastomère acrylique.

Dans tous ces arts antérieurs ci dessus il n'est pas fait mention d'additifs anti UV dans la composition adhésive.

Le brevet **EP 733 475 B1** décrit des substrats revêtus de PVDF, la structure comprend successivement le substrat, une couche adhésive, une  
15 couche de PVDF rendue opaque aux UV et au rayonnement visible et une couche de PVDF. On obtient la couche de PVDF opaque en ajoutant au PVDF un produit choisi parmi les oxydes de métaux, les pigments et les benzophénones. Les exemples n'illustrent que le PVDF chargé avec 15% en poids d'oxyde de zinc.

20 Le brevet **US 5256472** décrit des films bicouches comprenant une première couche constituée essentiellement de PVDF et d'une quantité minoritaire de PMMA et une deuxième couche destinée à assurer l'adhésion sur un substrat. Cette couche adhésive est constituée en poids de 50 à 95 (de préférence 70 à 90) parties de PMMA, de 5 à 50 (de préférence 10 à 30) parties  
25 de PVDF et de 0,1 à 15 parties d'un absorbeur UV. Il est expliqué que la présence de l'absorbeur UV est nécessaire parce que cette couche adhésive est sensible au rayonnement et que si on ne met pas d'absorbeur UV alors l'adhésif se détruit et la couche constituée essentiellement de PVDF se décolle du substrat. Le PMMA désigne les homopolymères du méthacrylate de méthyle  
30 ou les copolymères du méthacrylate de méthyle avec un monomère copolymérisable et aussi les mélanges avec un caoutchouc acrylate (acrylate rubber) mais sans préciser les proportions de PMMA et de caoutchouc. Il est



précisé aussi que si la proportion de PMMA est inférieure à 50 parties il y a exsudation de l'anti UV. Ce document ne le précise pas mais on a découvert que cette exsudation nuit à la transparence des films et surtout provoque un décollement. De plus ces films n'ont aucune tenue mécanique ce qui rend leur manipulation difficile. Il est nécessaire que la couche adhésive contienne un élastomère, en effet sans élastomère l'adhésion n'est pas bonne et le film n'a pas de tenue mécanique. Selon l'enseignement de **US 5242976** déjà cité cette proportion doit être entre 25 et 47,45% mais ces proportions provoquent un défaut de résistance au rayonnement.

On a maintenant trouvé une composition coextrudable avec le PVDF telle que les anti UV n'exsudent plus, telle que le film bicouche PVDF / composition coextrudable ait une bonne tenue mécanique, qui provoque une excellente adhésion de la couche de PVDF sur le substrat et qui résiste au rayonnement.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une composition coextrudable avec le PVDF et comprenant :

- 20 à 40 parties de PVDF,
- 40 à 60 parties de PMMA,
- 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 1 à 4 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

L'invention concerne aussi des films coextrudés constitués :

- d'une couche de la composition coextrudable précédente (aussi appelée couche adhésive) et directement attachée à celle ci,
- une couche à base de PVDF comprenant comme constituants principaux 50 à 100 parties de PVDF pour respectivement 50 à 0 parties de PMMA (cette couche est aussi appelée par simplification "couche de PVDF").

Selon une deuxième forme de l'invention la couche de PVDF se présente sous forme de 2 couches :

- 5 • l'une disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 75 parties de PVDF pour respectivement 50 à 25 parties de PMMA,
- l'autre (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

10

Ces films présentent des propriétés mécaniques suffisantes pour permettre leur manipulation, leur mise en œuvre et leur utilisation comme revêtement transparent à la lumière visible mais opaque aux rayonnements UV.

- 15 L'invention concerne aussi les substrats revêtus de ce film, la composition coextrudable (adhésive) étant disposée contre le substrat.

[Description détaillée de l'invention]

- 20 **S'agissant du PVDF** on désigne ainsi les PVDF, homopolymères du fluorure de vinylidène (VF2) et les copolymères du fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère copolymérisable avec le VF2. Avantageusement le comonomère est fluoré, il peut être choisi par exemple parmi le fluorure de vinyle; le
- 25 trifluoroethylene (VF3); le chlorotrifluoroethylene (CTFE); le 1,2-difluoroethylene; le tétrafluoroethylene (TFE); l'hexafluoropropylene (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) ethers tels que le perfluoro(methyl vinyl)ether (PMVE), le perfluoro(ethyl vinyl) ether (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) ether (PPVE); le perfluoro( 1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-dimethyl- 1,3 -dioxole) (PDD). De
- 30 préférence le comonomère éventuel est choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) et le tétrafluoroéthylène (TFE).

Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

**S'agissant du PMMA** on désigne ainsi les homopolymères du méthacrylate de méthyle et les copolymères contenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle. A titre d'exemple de comonomère on peut citer par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, le butadiène, le styrène, l'isoprène. Des exemples de (méth)acrylates d'alkyle sont décrits dans KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 4<sup>ème</sup> édition dans le Vol 1 pages 292-293 et dans le Vol 16 pages 475-478. Avantageusement le PMMA peut contenir 0 à 20% en poids et de préférence 5 à 15% d'acrylate de méthyle et/ou d'acrylate d'éthyle. Le PMMA peut être fonctionnalisé c'est à dire qu'il contient par exemple des fonctions acide, chlorure d'acide, alcool, anhydride. Ces fonctions peuvent être introduites par greffage ou par copolymérisation. Avantageusement c'est une fonction acide apportée par le comonomère acide acrylique. Deux fonctions acide acrylique voisines peuvent se deshydrater pour former un anhydride. La proportion de fonctions peut être de 0 à 15% en poids du PMMA comprenant les fonctions éventuelles.

Le MVI (melt volume index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) du PMMA peut être compris entre 2 et 15 cm<sup>3</sup>/10 min mesuré à 230°C sous une charge de 3,8 kg.

**S'agissant de l'élastomère acrylique** on désigne ainsi les élastomères à base d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, les (méth)acrylate d'alkyle et les core shell (cœur écorce). S'agissant du copolymère cœur – écorce il se présente sous la forme de fines particules ayant un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique, la taille des particules est en général inférieure au µm et avantageusement comprise entre 50 et 300 nm.

A titre d'exemple de cœur on peut citer les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le monomère vinylique peut être le styrène,  
5 un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (meth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de cœur est constituée par les homopolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère choisi parmi un autre (meth)acrylate d'alkyle et un monomère vinylique. Le (meth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle.  
10 Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène. Le cœur du copolymère cœur écorce peut être réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du cœur, ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(meth)acryliques de polyols tels que le di(meth)acrylate de butylène  
15 et le triméthylol propane triméthacrylate. D'autres monomères difonctionnels sont par exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le cœur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques  
20 insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maléique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

L'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au  
25 moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, un autre (meth)acrylate d'alkyle, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile. L'écorce peut être fonctionnalisée en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des  
30 anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maléique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle. A titre

d'exemple on peut citer des copolymères cœur – écorce ayant une écorce en polystyrène et des copolymères cœur – écorce ayant une écorce en PMMA. Il existe aussi des copolymères cœur – écorce ayant deux écorces , l'une en polystyrène et l'autre à l'exterieur en PMMA. Des exemples de copolymère ainsi  
5 que leur procédé de préparation sont décrits dans les brevets suivants : US 4 180 494, US 3 808 180, US 4096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704, US5773520.

Avantageusement le cœur représente, en poids, 70 à 90% du copolymère cœur écorce et l'écorce 30 à 10%.

10 A titre d'exemple de copolymère on peut citer celui constitué (i) de 75 à 80 parties d'un cœur comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et (ii) de 25 à 20 parties de deux écorces essentiellement de même poids l'une intérieure en polystyrène et l'autre extérieure en PMMA.

15 A titre d'autre exemple on peut citer ceux ayant un cœur en poly(acrylate de butyle) ou en copolymère de l'acrylate de butyle et du butadiène et une écorce en PMMA.

Tous ces copolymères cœur écorce sont parfois appelés mou / dur à cause du cœur en élastomère.

20 Il existe aussi d'autres types de copolymères cœur écorce tels que les dur / mou / dur c'est à dire qu'ils ont dans cet ordre un cœur dur, une écorce molle et une écorce dure. Les parties dures peuvent être constituées des polymères de l'écorce des mou / dur précédents et la partie molle peut être constituée des polymères du cœur des mou / dur précédents.

25 On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre :  
d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,  
d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,  
d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

30 Il existe encore d'autres types de copolymères cœur écorce tels que les dur (le cœur) / mou / mi dur. Par rapport aux précédents la différence vient de l'écorce extérieure "mi dur" qui est constituée de deux écorces : l'une

intermédiaire et l'autre extérieure. L'écorce intermédiaire est un copolymère du méthacrylate de méthyle, du styrène et d'au moins un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle, le butadiène et l'isoprène. L'écorce extérieure est un PMMA homopolymère ou copolymère.

5            On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre :

d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,

d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,

d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de butyle et du styrène,

10 d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

En choisissant les proportions d'élastomère acrylique il faut tenir compte de celui qui peut être déjà contenu dans le PMMA. En effet il existe des qualités commerciales de PMMA dites "qualité choc" qui contiennent des modifiants  
15 choc acryliques le plus souvent de type cœur écorce. Ces modifiants choc acryliques peuvent aussi être présents dans le PMMA parce qu'ils ont été introduits au cours de sa polymérisation ou préparés simultanément au cours de sa polymérisation.

20            **S'agissant de l'absorbeur UV** ces produits sont connus en eux mêmes. De tels produits sont cités dans le brevet US 5256472. On utilise avantageusement les benzotriazoles et les benzophénones. A titre d'exemple on peut utiliser les Tinuvin® 213 ou Tinuvin® 109 et de façon préférable Tinuvin® 234 de la société Ciba Speciality Chemicals.

25

La composition coextrudable avec le PVDF comprend avantageusement:

- 25 à 35 parties de PVDF,
- 45 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 30    • 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

La composition coextrudable avec le PVDF comprend de préférence:

- 30 à 35 parties de PVDF,
- 50 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 12 parties d'un élastomère acrylique,
- 5   • 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

La composition coextrudable peut être préparée par mélange du PVDF, du PMMA et de l'élastomère acrylique à l'état fondu dans lequel on ajoute  
10 l'absorbeur UV. On utilise avantageusement les dispositifs de mélange des thermoplastiques.

S'agissant du film coextrudé constitué de la composition coextrudable et de la couche de PVDF l'épaisseur de la couche de PVDF est avantageusement comprise entre 2 et 50  $\mu\text{m}$  et celle de la composition coextrudable entre 10 et  
15 100  $\mu\text{m}$ .

Avantageusement la couche à base de PVDF comprend comme constituants principaux 70 à 100 parties de PVDF pour respectivement 30 à 0 parties de PMMA et de préférence 75 à 85 parties de PVDF pour respectivement 25 à 15 parties de PMMA.

20

Selon une deuxième forme de l'invention la couche de PVDF se présente sous forme de 2 couches :

- l'une disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 75 parties de PVDF pour respectivement 50  
25 à 25 parties de PMMA,
- l'autre (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA

30 C'est à dire que les films de l'invention comprennent dans l'ordre :

- une couche coextrudable de la composition de l'invention (la couche adhésive),

- une couche disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 75 parties de PVDF pour respectivement 50 à 25 parties de PMMA,
- une couche (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

Avantageusement la couche disposée contre la couche coextrudable comprend comme constituants principaux 50 à 65 parties de PVDF pour respectivement 50 à 35 parties de PMMA.

- 10       Avantageusement la couche (appelée aussi couche extérieure) comprend comme constituants principaux 85 à 100 parties de PVDF pour respectivement 15 à 0 parties de PMMA et de préférence 90 à 100 parties de PVDF pour respectivement 10 à 0 parties de PMMA.

- 15       L'épaisseur de la couche de composition coextrudable est avantageusement comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et celle de chacune des autres couches est avantageusement comprise entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ .

- 20       L'invention concerne aussi les substrats revêtus de ce film, la composition coextrudable étant disposée contre le substrat.

**S'agissant du substrat** on peut citer à titre d'exemple :

- les polymères chlorés : PVC, PVC plastifié, PE chloré
- les polymères et copolymères contenant du styrène tel que ABS, SAN, PS,
- 25   • les polyesters saturés (PET, PBT, ...) et copolyesters ou mélanges, les résines polyesters insaturées (SMC),
- les résines époxy et phénoliques,
- les copolymères de l'éthylène et d'alkylacrylate ou d'acétate (EMA, EVA)
- 30   • les PA (polyamides) et CoPA (copolyamides), PEBA, polyesteramides et TPU (polyurethane thermoplastique, abréviation de Thermoplastic polyurethane),



- EVOH (copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique),
  - l'aluminium, l'acier ou des mélanges de métaux,
  - les composites à base de lignine,
  - les composés acryliques (PMMA, ...),
- 5
- le verre,
  - les mousses PVC, PU.

[Exemples]

10 On a utilisé les produits suivants :

**Kynar® 720** : PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 5kg).

15 **Kynar® 740** : PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 1,1 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 5kg).

**OROGLAS® BS8** : PMMA de la société ATOGLAS de MVI 4.5 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C, 3.8kg) sous forme de perle contenant un comonomère acrylate de méthyle à hauteur de 12%.

20 **OROGLAS® V 825 T** : PMMA de la société ATOGLAS de MVI 2.5 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 3,8kg).

**Tinuvin® 109** : absorbeur UV de type benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

25 **Tinuvin® 213** : absorbeur UV de type hydroxy phényl benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

**Tinuvin® 234** : absorbeur UV de type hydroxy phényl benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

30 **D320** : abréviation de Durastrength® D320, désigne un élastomère cœur écorce mou / dur dont le cœur est un copolymère de l'acrylate de butyle et du butadiène et l'écorce est en PMMA de dimension 80 nm vendu par la société CECA.

**Paraloid®KM 355** : désigne un élastomère cœur écorce mou / dur dont le cœur est un homopolymère de l'acrylate de butyle et l'écorce est en PMMA de dimension 150 nm vendu par la société Rhom et Haas.

- 5 Les compositions dans les exemples sont en % poids.

Exemple 1 (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar  
10 720 et 20% d'altuglas BS8 de 15  $\mu$ m d'épaisseur et un liant de 35  $\mu$ m  
d'épaisseur suivant la formulation suivante : Kynar 720 31,8%, 51.7%  
d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 234 et 15% de D320, ce film présente un  
allongement rupture de 197%, un haze de 14 et après 7 jours passés en  
étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance  
15 UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

Exemple 2 : (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar  
20 720 et 20% d'altuglas BS8 de 15  $\mu$ m d'épaisseur et un liant de 35  $\mu$ m  
d'épaisseur suivant la formulation suivante : Kynar 740 33,6%, 53.9%  
d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 234 et 10% de D320, ce film présente une  
allongement rupture de 210%, un haze de 11 et après 7 jours passés en  
étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance  
25 UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

Exemple 3 : (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar  
30 740 et 20% d'altuglas BS8 de 15  $\mu$ m d'épaisseur et un liant de 35  $\mu$ m  
d'épaisseur suivant la formulation suivante : Kynar 740 33,6%, 53.9%

d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 109 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 8 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

5

Exemple 4 : (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 740 et 20% d'altuglas BS8 de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et un liant de 35  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivant la formulation suivante : Kynar 740 33,6%, 53.9% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 213 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 6,5 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

15

Exemple 5 : (Selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 740 et 20% d'altuglas BS8 1 de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et un liant de 35  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivant la formulation suivante : Kynar 740 33,6%, 53.9% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 234 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 6,5 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

25

Exemple 6 : (comparatif)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 720 et 20% d'oroglas V825T de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et un liant de 35  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivant la formulation suivante : Kynar 720 32.5%, 32.5% d'oroglas V825T, 2.5% de Tinuvin 234 et 32.5% de Paraloid KM355, ce

30

film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 15 et après 1 jour passé en étuve une exsudation est observable. Ce film présente une absorbance UV non suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

5

Exemple 7 : (Comparatif)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 720 et 20% d'oroglas V825T de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et un liant de 35  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivant la formulation suivante : Kynar 720 32.5%, 32.5% d'oroglas V825T, 2.5% de Tinuvin 234 et 32.5% de Durastrength D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 15 et après 1 jour passé en étuve une exsudation est observable. Ce film présente une absorbance UV non suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

10  
15

## REVENDICATIONS

- 1 Composition coextrudable avec le PVDF et comprenant :
- 20 à 40 parties de PVDF,
  - 5 • 40 à 60 parties de PMMA,
  - 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
  - 1 à 4 parties d'un absorbeur UV,
  - le total faisant 100 parties.
- 10 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle les proportions sont avantageusement:
- 25 à 35 parties de PVDF,
  - 45 à 55 parties de PMMA,
  - 8 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
  - 15 • 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
  - le total faisant 100 parties.
- 3 Composition selon la revendication é dans laquelle les proportions sont avantageusement:
- 20 • 30 à 35 parties de PVDF,
  - 50 à 55 parties de PMMA,
  - 8 à 12 parties d'un élastomère acrylique,
  - 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
  - le total faisant 100 parties.
- 25 4 Composition selon l'une quelconque des revendications précédents dans laquelle l'élastomère acrylique est un copolymère cœur écorce.

## REVENDICATIONS

- 1 Composition coextrudable avec le PVDF et comprenant :
- 20 à 40 parties de PVDF,
- 5
- 40 à 60 parties de PMMA,
  - 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
  - 1 à 4 parties d'un absorbeur UV,
  - le total faisant 100 parties.
- 10
- 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle les proportions sont avantageusement:
- 25 à 35 parties de PVDF,
  - 45 à 55 parties de PMMA,
  - 8 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 15
- 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
  - le total faisant 100 parties.
- 3 Composition selon la revendication 2 dans laquelle les proportions sont avantageusement:
- 20
- 30 à 35 parties de PVDF,
  - 50 à 55 parties de PMMA,
  - 8 à 12 parties d'un élastomère acrylique,
  - 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
  - le total faisant 100 parties.
- 25
- 4 Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'élastomère acrylique est un copolymère cœur écorce.
- 30
- 5 Composition selon la revendication 4 dans laquelle le copolymère cœur écorce est choisi parmi les mou / dur, les dur / mou / dur et les dur / mou / mi dur.

5        5        Composition selon la revendication 4 dans laquelle le copolymère cœur/corice est choisi parmi les mou / dur, les dur / mou / dur et les dur / mou / mi dur.

- 5        6        Films coextrudés constitués :
- d'une couche de la composition coextrudable selon l'une quelconque des revendications précédentes et directement attachée à celle ci,
  - une couche à base de PVDF comprenant comme constituants principaux 50 à 100 parties de PVDF pour respectivement 50 à 0 parties de PMMA
- 10

- 7        Films selon la revendication 6 dans lesquels la couche à base de PVDF comme constituants principaux 70 à 100 parties de PVDF pour respectivement 30 à 0 parties de PMMA.
- 15

8        Films selon la revendication 7 dans lesquels la couche à base de PVDF comme constituants principaux 75 à 85 parties de PVDF pour respectivement 25 à 15 parties de PMMA.

- 20        9        Films selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 dans lesquels l'épaisseur de la couche de PVDF est avantageusement comprise entre 2 et 50  $\mu\text{m}$  et celle de la composition coextrudable entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ .

- 10        Films coextrudés comprenant dans l'ordre :
- 25
- une couche coextrudable de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 (la couche adhésive),
  - une couche disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 75 parties de PVDF pour respectivement 50 à 25 parties de PMMA,
- 30
- une couche (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

11 films selon la revendication 10 dans lesquels la couche disposée contre la couche coextrudable comprend comme constituants principaux 50 à 65 parties de PVDF pour respectivement 50 à 35 parties de PMMA.

5

12 Films selon la revendication 10 ou 11 dans lesquels la couche extérieure comprend comme constituants principaux 85 à 100 parties de PVDF pour respectivement 15 à 0 parties de PMMA.

10

13 films selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 dans lesquels l'épaisseur de la couche de composition coextrudable est avantageusement comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  et celle de chacune des autres couches est avantageusement comprise entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ .

15

14 Substrats revêtus d'un film selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, la composition coextrudable étant disposée contre le substrat.



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		HN/fo - AM 1871	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>			
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BONNET	
Prénoms		Anthony	
Adresse	Rue	26, rue des Terriers	
	Code postal et ville	27470	SERQUIGNY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BEAUME	
Prénoms		François	
Adresse	Rue	3, rue Léon Puel	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LOYEN	
Prénoms		Karine	
Adresse	Rue	4, impasse des Places	
	Code postal et ville	27500	PONT AUDEMER
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (N m et qualité du signataire) Paris-la-Défense, le 19 juillet 2002 Henry NEEL Mandataire L.422.5 PP.351			

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 113 W / 260295

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		IIN/fo - AM 1871	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>			
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).</b>			
Nom		TRIBALLIER	
Prénoms		Karine	
Adresse	Rue	10, chemin du Bois d'Alençon	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SILAGY	
Prénoms		David	
Adresse	Rue	6, rue du 19 mars 1962	
	Code postal et ville	27000	EVREUX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> Paris-la-Défense, le 19 juillet 2002 Henry NEEL Mandataire L.422.5 PP.351			